



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95106349.9

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

B01J 23/72

[43]公开日 1996年12月18日

[22]申请日 95.6.14

[71]申请人 中国石油化工总公司

地址 100029北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同申请人 中国石油化工总公司石油化工科学  
研究院

[72]发明人 张新杰 童文山 王海京 邓景辉

[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所

代理人 邓 颐

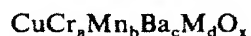
B01J 23/26 B01J 23/34

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 气相氢化制1,4-丁二醇的催化剂(二)

## [57]摘要

一种用于顺丁烯二酸酐和/或其酯气相氢化制  
1, 4-丁二醇的催化剂, 具有下述通式:



其中 M 为 Al 或 Ti,  $a=0.1\sim 2$ ,  $b=0.05\sim 1$ ,  
 $c=0.05\sim 1.5$ ,  $d=0.05\sim 1.5$ ,  $x$  为满足各金属原子价  
态的氧原子数。所述催化剂在顺丁烯二酸酐和/或其  
酯的气相体积空速高达  $90\text{ 时}^{-1}$  时, 可使酐和/或酯  
的转化率达 100%以上, 1, 4-丁二醇的选择性达到  
80 摩尔%以上。

## 权 利 要 求 书

1. 一种用于顺丁烯二酸酐和/或其酯气相氢化制1,4-丁二醇的含Cu、Cr、Mn和Ba的催化剂,其特征在于它具有下列通式组成:



其中M选自Al或Ti,  $a=0.1\sim 2$ ,  $b=0.05\sim 1$ ,  $c=0.05\sim 1.5$ ,  $d=0.05\sim 1.5$ ,  $x$ 为满足各金属组分价态所需的相应氧原子数。

2. 按权利要求1的催化剂,其特征在于它由Cu、Cr、Mn、Ba、Al或Ti的前身物在碱存在下共沉淀而得。

3. 按权利要求2的催化剂,其特征在于所说M为Al且Al占催化剂中金属总摩尔数的20%以上时,催化剂通过分步共沉淀制得,即先将Al、Ba的前身物和 $1/3\sim 1/2$ 的Cu、Cr、Mn的前身物在碱的存在下形成pH 9~10的浆液,然后再加入剩余的Cu、Cr、Mn的前身物的水的分散液在碱存在下进行共沉淀。

4. 按权利要求2或3的催化剂,其特征在于所说Cu、Cr、Mn、Ba、Al或Ti的前身物为各自的可溶性盐。

5. 按权利要求4的催化剂,其特征在于所说Cu、Cr、Mn、Ba、Al或Ti的前身物为各自的硝酸盐。

6. 按权利要求2或3的催化剂,其特征在于所说Cr的前身物是 $\text{CrO}_3$ 。

7. 按权利要求2或3的催化剂,其特征在于所说Ba的前身物为 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 。

8. 按权利要求2或3的催化剂,其特征在于所说Ti的前身物为 $\text{TiO}_2$ 。

9. 按权利要求2或3的催化剂,其特征在于所说碱为氨水。

10. 按权利要求2或3的催化剂,其特征在于所说共沉淀pH为6~8。

# 说明书

## 气相氢化制1,4-丁二醇的催化剂(二)

本发明是关于顺丁烯二酸酐和/或其酯气相氢化制1,4-丁二醇的催化剂,更具体地说,本发明是关于含Cu、Cr、Mn、Ba以及Al或Ti的顺丁烯二酸酐和/或其酯气相氢化制1,4-丁二醇的催化剂。

顺丁烯二酸酐及其酯催化加氢制1,4-丁二醇的工艺自六十年代开发成功以来,以反应步骤少、投资低、可调节所得产物的特点而备受注目。早期的顺丁烯二酸酐气相加氢方法采用Zn-Cu-Cr催化剂(特公昭44-32567)以及CuO-BaO-ZnO催化剂(特公昭47-23294),但只能得到 $\gamma$ -丁内酯而不能直接得到1,4-丁二醇,而要得到1,4-丁二醇只能借助于含VII副族元素的催化剂,通过顺丁烯二酸酐的液相加氢实现(特开昭51-133212),但液相加氢工艺所需要的反应压力高(例如达200Kg/cm<sup>2</sup>),导致设备投资和操作费用高。后来开发了顺丁烯二酸的二酯在亚铬酸铜催化剂存在下,气相催化加氢制1,4-丁二醇的工艺(特开昭61-22035),而这一工艺需要将顺丁烯二酸酐预先转化为二酯,增加了反应步骤。

日本专利特开平2-25434提出了用顺丁烯二酸酐和/或琥珀酸酐经气相加氢制1,4-丁二醇的方法。反应以还原后的ZnO-CuO为催化剂,在180-280℃,20-70千克/厘米<sup>2</sup>下实施,产物为1,4-丁二醇和四氢呋喃等。当以顺丁烯二酸酐为反应原料, $\gamma$ -丁内酯为反应原料酐的溶剂,以摩尔比为1:4的酐和酯进料,氢与酐、酯的摩尔比为1:200时,在230℃、40千克/厘米<sup>2</sup>条件下,如气相体积空速为9000时<sup>-1</sup>(常温常压下的值,下同;该值相当于酐的气相体积空速为9时<sup>-1</sup>),则酐和酯的转化率分别为100%和25.2%,相对于进料总摩尔数而言1,4-丁二醇产率为31.9%(1,4-丁二醇的选择性为93.5%)。

日本专利特开平2-233630公开了一种在Cu-Cr或Cu-Cr-A(A选自Ba、Zn、Mn-Ba或Mn-Ba-Si)催化剂存在下气相氢化顺丁烯二酸酐的方法,反应在170-280℃、10-100千克/厘米<sup>2</sup>下进行,例如以顺丁烯二酸酐为反应原料、氢酐摩尔比为600:1、气相体积空速为4800时<sup>-1</sup>, (原料酐气相体积空速8时<sup>-1</sup>) 时,在220℃、60千克/厘米<sup>2</sup>条件下,酐转化率为100%,1,4-丁二醇的选择性为80.6%。

日本专利特开平2-233632采用还原的铜锰催化剂,对顺丁烯二酸酐和/或琥珀酸酐进行气相氢化制1,4-丁二醇,例如在220℃、60千克/厘米<sup>2</sup>、顺丁烯二酸酐和氢的摩尔比为1:600、进料气相体积空速为4800时<sup>-1</sup>(原料顺丁烯二酸酐的气相体积空速为8时<sup>-1</sup>)的条件下,顺丁烯二酸酐转化率为100%,1,4-丁二醇选择性为95.4%。

EP0373947A公开了一种在CuO-CrO-MnO 催化剂存在下气相氢化顺丁烯二酸酐的方法。该专利指出,在CuO-CrO-MnO 中加入贵金属Re则可在空速不是很高的情况下提高1,4-丁二醇的选择性,但这样将大大提高催化剂的成本,而无Re时,则1,4-丁二醇的选择性将下降,例如在以摩尔比为1:1的酐和 $\gamma$ -丁内酯溶剂作为反应进料、氢与酐、酯的摩尔比200:1、气相体积空速为9000时<sup>-1</sup>(原料酐的气相体积空速为22.5时<sup>-1</sup>)时,在180℃、40千克/厘米<sup>2</sup>下,催化剂中无论有无Re,酐的转化率均为100%,但1,4-丁二醇的选择性在Re存在时为90.2%;无Re时,选择性降至60.5%。

总之,现有用于顺丁烯二酸酐和/或其酯气相氢化制1,4-丁二醇的非贵金属催化剂在一定的原料空速范围内都能使转化率达到几乎100%,但1,4-丁二醇的选择性却随原料的空速升高而迅速下降,当原料酐的气相体积空速提高至20时<sup>-1</sup>以上时,无一现有催化剂的1,4-

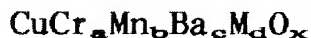
丁二醇选择性能达到80%。

本发明的目的在于提供一种用于顺丁烯二酸酐和/或其酯气相氢化制1,4-丁二醇的催化剂,该催化剂能够在 $20\text{时}^{-1}$ 以上的原料空速下使原料完全转化,同时使1,4-丁二醇的选择性不低于80%。

我们发现,采用特定比例的Cu、Cr、Mn、Ba和Al或Ti 作为活性组分,经用碱进行共沉淀而得到的复合氧化物催化剂,在顺丁烯二酸酐和/或其酯的气相氢化制1,4- 丁二醇过程中表现出优异的催化性能,采用它可在比现有技术高得多的原料空速下获得高转化率和高选择性。

我们还发现,在该复合氧化物催化剂中Al含量的增加有助于对产物1,4-丁二醇选择性的提高,本发明采用了分步共沉淀的方法制备催化剂。

具体地说,本发明的催化剂具有下述通式组成:



其中M选自Al和Ti:

$a=0.1\sim 2$ 、 $b=0.05\sim 1$ 、 $c=0.05\sim 1.5$ 、 $d=0.01\sim 1.5$ ,  $x$ 为满足各金属原子价态的相应氧原子数。

本发明的催化剂用共沉淀法制得,即:将Cu、Cr、Mn、Ba和Al或Ti的前身物分散于去阳离子水中,在 $20\sim 70^\circ\text{C}$ 、搅拌下,用碱沉淀,直至pH  $6\sim 8$ ,在室温下陈化 $1\sim 3$ 小时,然后过滤、洗涤,收集沉淀,在 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 干燥 $2\sim 20$ 小时,在 $300\sim 600^\circ\text{C}$ 焙烧 $2\sim 30$ 小时,即得催化剂。

当催化剂中Al占有所有金属组分总摩尔数20%以上时,为保持高的催化活性及对1,4-丁二醇的选择性,宜采用分步共沉淀的方法制备催化剂,即:将全部Ba、Al前身物和 $1/3\sim 1/2$ 的Cu、Cr、Mn前身物分

散于去阳离子水中,在20-70℃、搅拌下加入碱直至pH 9~10形成浆液,然后将剩余的Cu、Cr、Mn前身物在去阳离子水中的分散液在20-70℃、搅拌下加入到上述浆液中,控制pH 6~8(必要时可加碱)进行共沉淀。然后再陈化过滤、洗涤、干燥、焙烧。

本发明中使用的Cu、Cr、Mn、Ba、Al或Ti的前身物可以是各自金属的可溶性盐,例如硝酸盐、盐酸盐、优选硝酸盐。也可以采用 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 和 $\text{TiO}_2$ 分别作为Cr、Ba和Ti的前身物。

沉淀剂碱选自氨水和碱金属氢氧化物,优选氨水。

本发明的催化剂在使用前需要预先进行还原,还原剂可采用 $\text{H}_2$ 和CO等还原性气体,还原可在1.0-6.0MPa压力,250~300℃下进行,还原气体流量相对于每毫升催化剂为50~200毫升/分钟。

本发明催化剂适用的反应原料为顺丁烯二酸酐和/或其单、双酯。进料时,这些原料可溶于适宜的溶剂,如 $\gamma$ -丁内酯和四氢呋喃中。

本发明的催化剂用于顺丁烯二酸酐和/或其酯的气相催化氢化制1,4-丁二醇时,适用的反应温度为180-280℃,反应压力为1-6MPa,原料酐和/或酯与溶剂(如 $\gamma$ -丁内酯)的摩尔比为0.1~5:1,氢与酐和/或酯的摩尔比为200~500:1,顺丁烯二酸酐和/或酯的气相体积空速可高达90 $\text{h}^{-1}$ 。

使用本发明的催化剂用于顺丁烯二酸酐和/或其酯进行气相氢化制1,4-丁二醇,可以采用比现有技术高得多的原料空速并得到原料的高转化率和产物1,4-丁二醇的高选择性。在酐和/或酯的气相体积空速高达90 $\text{h}^{-1}$ 时,酐和/或酯的转化率可达100%,1,4-丁二醇

的选择性可达80摩尔%以上。本发明的催化剂也可在酐和/或其酯的气相体积空速高于 $90\text{时}^{-1}$ 的条件下操作,这时当然1,4-丁二醇的选择性会有所下降。

下述实施例用于更详细地说明本发明,但本发明并不限于此。

在气相氢化反应各实施例中,原料气相体积空速均指已折算为常温常压下的值,顺丁烯二酸酐用MAN表示、顺丁烯二酸二丁酯用MDB表示、 $\gamma$ -丁内酯用GBL表示。

实施例1~5是本发明催化剂的示例。

#### 实施例 1

将120.78克 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (北京化工厂,化学纯)、5.0克 $\text{CrO}_3$ (北京化工厂,化学纯)、76.1克50% $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液(北京化工厂,化学纯)和128.5克 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (北京化工厂,化学纯)和73.2克 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (北京化工厂,化学纯)溶于1500毫升去阳离子水中,在室温、搅拌下滴加氨水(北京化工厂,化学纯),直至 $\text{pH } 6.5 \pm 0.2$ ,陈化2小时后过滤、洗涤、收集沉淀,在 $120 \pm 10^\circ\text{C}$ 干燥10小时,然后在 $400^\circ\text{C}$ 焙烧24小时,得到催化剂A:  $\text{CuCr}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Ba}_{1.5}\text{Al}_{0.4}\text{O}_{3.8}$ (金属组成用X光荧光分析法分析,氧含量为计算值,下同)。

#### 实施例 2

用120.78克 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、25.0克 $\text{CrO}_3$ 、17.9克50% $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液、4.30克 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 和36.6克 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,按实施例1的方式制得催化剂B:  $\text{CuCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.1}\text{Ba}_{0.05}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{2.95}$ 。

### 实施例 3

按实施例1的方式,用120.78克 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、50.0克 $\text{CrO}_3$ 、71.6克50% $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液、17.10克 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 和146.4克 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,制得催化剂C:  $\text{CuCrMnO}_{0.4}\text{BaO}_{0.2}\text{AlO}_{0.8}\text{O}_{5.8}$ 。

### 实施例 4

将96.62克 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、40.0克 $\text{CrO}_3$ 、71.6克50%  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液、17.1克 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 和292.80克 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于1500 毫升去阳离子水中,在室温、搅拌下加入氨水直至 $\text{pH } 9.0 \pm 0.2$ ,得浆液A,搅拌下在室温陈化2小时,再将48.31克 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、20.0 克 $\text{CrO}_3$ 、17.91克50%  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液在300 毫升去阳离子水中形成的溶液B在搅拌下加入到浆液A中,控制溶液 $\text{pH } 6.6 \pm 0.2$ (必要时用氨水),室温下搅拌陈化2小时,然后按实施例1的方式进行洗涤、干燥、焙烧,制得催化剂D:  $\text{CuCrMnO}_{0.5}\text{BaO}_{0.17}\text{Al}_{1.3}\text{O}_{6.62}$ 。

### 实施例 5

用120.78克 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、50.0克 $\text{CrO}_3$ 、71.6克50%  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液、17.1克 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 和39.9克 $\text{TiO}_2$  (天津市化学试剂三厂生产,含量 $\geq 99\%$ , <200目)分散于1500毫升去阳离子水中,用氨水调至体系 $\text{pH } 6.6 \pm 0.2$ ,按实施例1的方式对沉淀进行陈化、洗涤、干燥和焙烧,得到催化剂E:  $\text{CuCrMnO}_{0.4}\text{BaO}_{0.25}\text{TiO}_{5.65}$ 。



# 比较例 1

按特开平2-233630中实施例1所描述的方法,以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 为原料制得比较样品催化剂A' :  $\text{CuCrMn}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{4.6}$ 。

各催化剂的组成统一列于表1

表1

|      | 催化剂编号 | 组 成  |
|------|-------|--|
| 实施例1 | A     | $\text{CuCr}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Ba}_{1.5}\text{Al}_{0.4}\text{O}_{3.8}$   |
| 2    | B     | $\text{CuCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.1}\text{Ba}_{0.05}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{2.95}$ |
| 3    | C     | $\text{CuCrMn}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_{5.8}$                |
| 4    | D     | $\text{CuCrMn}_{0.5}\text{Ba}_{0.17}\text{Al}_{1.3}\text{O}_{6.62}$              |
| 5    | E     | $\text{CuCrMn}_{0.4}\text{Ba}_{0.25}\text{TiO}_{5.65}$                           |
| 比较例1 | A'    | $\text{CuCrMn}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{4.6}$                               |

实施例6-13说明本发明催化剂在顺丁烯二酸酐和/或其酯气相氢化制1,4-丁二醇的过程中所显示出的优越催化性能。

#### 实施例 6

取20~40目催化剂A 5毫升,与同粒度的石英砂5 毫升混合均匀后装入内径10毫米、长500毫米的不锈钢管式反应器中,在300℃、2.0MPa下用800毫升/分钟流量的氢气还原催化剂2小时。然后将床层温度降至220℃、压力调为5.0MPa,体系稳定后开始进料。进入的料为摩尔比1:1的MAN和溶剂GBL,氢酞摩尔比为350:1,MAN 气相体积空速为34时<sup>-1</sup>,产物用气相色谱法分析采用PEG 20000填充柱,用FID检测。结果见表2。

#### 实施例 7

采用催化剂B,按实施例6的方式进行还原、反应,所不同的是反应温度为218℃、反应压力为4.5MPa,氢酞摩尔比为350:1,MAN 气相体积空速为34时<sup>-1</sup>,结果见表2。

#### 实施例 8

采用催化剂C,按实施例6的方式进行还原、反应,所不同的是反应温度为234℃、氢酞摩尔比为225:1,MAN气相体积空速为54时<sup>-1</sup>,结果见表2。

#### 实施例 9

采用催化剂D,按实施例6的方式进行还原、反应,所不同的是反应温度为231℃、氢酞摩尔比为350:1,MAN气相体积空速为87时<sup>-1</sup>,结果见表2。

#### 实施例 10

采用催化剂D,按实施例6的方式进行还原、反应,所不同的是反应温度为219℃、氢酞摩尔比为350:1, MAN气相体积空速为54时<sup>-1</sup>,结果见表2。

#### 实施例 11

采用催化剂D,按实施例6的方式进行还原、反应,所不同的是反应温度为210℃、反应压力为4.0MPa,反应进料是摩尔比为1:1的MBD和GBL,氢酞摩尔比为350:1, MDB的气相体积空速为54时<sup>-1</sup>,结果见表2。

#### 实施例 12

采用催化剂E,按实施例6的方式进行还原、反应,所不同的是反应温度为214℃、氢酞摩尔比为350:1, MAN气相体积空速为34时<sup>-1</sup>,结果见表2。

#### 比较例 2

采用催化剂A',按实施例6的方式进行还原、反应,所不同的是反应温度为230℃、反应压力为4.0MPa,氢酞摩尔比为400:1, MAN 气相体积空速为24时<sup>-1</sup>,结果见表2。

表2

|                                  |         | 实施例<br>6 | 7     | 8     | 9     | 10    | 11     | 12    | 比较例<br>2 |
|----------------------------------|---------|----------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|----------|
| 催化剂编号                            |         | A        | B     | C     | D     | D     | D      | E     | A'       |
| 反应温度(℃)                          |         | 220      | 218   | 234   | 231   | 219   | 210    | 214   | 230      |
| 反应压力(MPa)                        |         | 5.0      | 4.5   | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 4.0    | 5.0   | 4.0      |
| H <sub>2</sub> /MAN 摩尔比          |         | 350:1    | 350:1 | 225:1 | 350:1 | 350:1 | 350:1* | 350:1 | 400:1    |
| MAN气相体积空速<br>(时 <sup>-1</sup> )  |         | 34       | 34    | 54    | 87    | 54    | 54*    | 34    | 24       |
| MAN转化率(摩尔%)                      |         | 100      | 100   | 90.8  | 100   | 100   | 100*   | 100   | 100      |
| 选<br>择<br>性<br>(<br>摩<br>尔<br>%) | 1,4-丁二醇 | 85       | 82    | 86    | 88    | 94    | 96     | 95    | 50       |
|                                  | 四氢呋喃    | 10       | 14    | 10    | 8     | 4     | 2      | 2     | 40       |
|                                  | 正丁醇     | 5        | 4     | 4     | 4     | 2     | 2      | 3     | 10       |

\* 此处数值系用MDB为原料所得结果。